

# ISOLASI ASAM HUMAT DAN APLIKASINYA SEBAGAI SENSITIZER DALAM FOTOREDUKSI Fe(III)

*Isolation of Humic Acids and Its Application as Sensitizer on  
the Photoreduction of Fe(III)*

Bob Sunarto Saragih<sup>1</sup>, Sri Juari Santosa<sup>2</sup>, Mudasir<sup>2</sup>

Program Studi Ilmu Kimia

Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

## ABSTRACT

A study on the isolation of humic acids from peat soil which is taken from Sambutan village of Samarinda Ilir subdistrict, in Samarinda regency of East Kalimantan and its application as sensitizer in the photoreduction of the Fe(III) to Fe(II) has been conducted. The influencing parameters on the reduction and photoreduction efficiencies that consisted of : medium acidity, radiation duration, the initial concentration of humic acids and Fe(III) were optimized.

The study was begun with the optimization of the determination of the Fe(II) with 1,10-phenanthroline complexing agent using UV-visible spectrophotometer, as well as isolation, purification and characterization of humic acids from the peat soil sample. The efficiency of the photoreduction of Fe(III) in the presence and absence of humic acids was determined using the difference between the reduced Fe(III) in a solution before and after radiation.

The result of study showed that the optimum condition for Fe(II) analysis with 1,10-phenanthroline as complexing agent using UV-visible spectrophotometer was at  $\lambda$  510 nm, pH 4, stability time at 10 min after the addition of the complexing agent and minimum 1,10-phenanthroline : Fe(II) mol ratio of 3:1. Under this optimum condition, sensitivity of 0.19 mg/L and the detection limit of 0.03 mg/L were obtained. At pH 4 and the humic acids concentration of 50 mg/L, 5 mg/L of Fe(III) was completely reduced after 180 minutes of radiation. It was revealed from the study that the -OH groups of humic acids were playing the dominant role as donor electron in the Fe(III) photoreduction. The trapping of -OH groups of humic acids with 2-propanol only resulted photoreduction of Fe(III) as high as 21.36 % or 1.07 mg/L of the total Fe(III) 5 mg/L.

**Key Words :** *Isolation, Humic Acid, Sensitizer, Photoreduction, Fe(III)*

<sup>1</sup> Jl. Senam No.22 Medan, Sumatera Utara

<sup>2</sup> Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

## PENGANTAR

Ketersediaan unsur hara yang cukup merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi tingkat produksi suatu tanaman. Salah satu unsur hara yang penting bagi tanaman diantaranya adalah besi(Fe). Besi memegang peranan dalam sistem enzim dan diperlukan untuk sintesis klorofil. Defisiensi Fe menimbulkan gejala daun tanaman berwarna kuning terang, yang lebih nyata terlihat pada daun yang lebih muda. Area di antara urat daun sebagian besar terpengaruh dan urat daun tetap berwarna gelap, kondisi ini disebut klorosis (Foth, 1984).

Besi yang ada pada lingkungan, dalam keadaan senyawa besi(III) yang tidak larut. Secara umum tanaman membutuhkan unsur besi, tetapi besi(III) tersebut harus direduksi menjadi besi(II), paling tidak bila berasosiasi dengan suatu bahan organik.

Salah satu karakteristik senyawa humat yang paling menonjol adalah kemampuan senyawa humat untuk berinteraksi dengan ion-ion logam, oksida, hidroksida, mineral-mineral dan bahan organik, termasuk polutan-polutan toksik lainnya untuk membentuk persenyawaan yang larut maupun yang tidak larut dalam air (Stevenson, 1994).

Flaig dkk. (1975), mengindikasikan bahwa senyawa humat mempunyai kemampuan untuk mereduksi beberapa ion logam teroksidasi. Reaksi reduksi dan oksidasi terjadi pada hampir semua sistem perairan alami dan lingkungan tanah. Secara definisi, reduksi adalah perolehan elektron, sedangkan oksidasi adalah kehilangan elektron. Hal ini dapat digambarkan oleh reaksi berikut :



Menurut Oniki dan Takahama (1994), dalam asam humat banyak terdapat gugus yang dapat dijadikan sebagai donor elektron maupun gugus yang dapat berlaku sebagai akseptor elektron. Dari keterangan ini dapat dikatakan bahwa asam humat dapat bertindak sebagai reduktor ataupun oksidator pada kondisi-kondisi tertentu.

Pada umumnya, sifat kimia suatu molekul bergantung pada elektron-elektron yang terikat paling lemah dalam molekul tersebut. Suatu molekul pada keadaan tereksitasi akan berbeda dengan molekul pada keadaan dasar dalam hal tingkat energi dan sifat-sifat kimianya. Suatu radiasi cahaya yang dapat menyebabkan perubahan konfigurasi

elektron dari keadaan dasar menjadi keadaan tereksitasi akan dapat menyebabkan perubahan reaktivitas molekul.

Menurut Rohatgi-Mukherjee (1978) suatu molekul yang berada pada keadaan tereksitasi akan lebih mudah melakukan pemutusan ikatan (disosiasi) daripada molekul pada keadaan dasar. Hal ini dapat terjadi karena molekul pada keadaan tereksitasi, elektronnya terikat lebih lemah (lebih jauh dari inti) daripada molekul pada keadaan dasar. Hasil studi Wittbrodt dan Palmer (1995), menyatakan bahwa reduksi Cr(VI) oleh asam fulvat perairan melibatkan gugus OH fenol sebagai pereduksi untuk menghasilkan suatu keton dan Cr(III). Selain itu menurut Deiana dkk. (1992) mekanisme reaksi reduksi Fe(III) oleh asam kafeat (yang mempunyai kemiripan gugus fungsional dengan senyawa humat) dalam keadaan gelap melibatkan pemutusan ikatan -O-H untuk menghasilkan produk suatu keton dan Fe(II). Radiasi cahaya ultraviolet yang memiliki panjang gelombang dalam daerah spektrum cahaya matahari dapat mengakibatkan gugus fungsi-gugus fungsi reaktif yang mampu mereduksi Fe(III) yaitu gugus OH fenol dari asam humat menjadi berada dalam keadaan tereksitasi maka pemutusan ikatan -O-H lebih mudah terjadi. Sehingga reduksi Fe(III) menjadi Fe(II) lebih mudah terjadi.

## CARA PENELITIAN

Asam humat yang digunakan dalam penelitian ini diisolasi dari tanah gambut yang berasal dari desa Sambutan, kecamatan Samarinda Ilir, kabupaten Samarinda, propinsi Kalimantan Timur. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas produksi E. Merck. Penelitian ini dilakukan dalam 3 tahap yaitu : (1) Optimasi penentuan analisis Fe(II) dengan 1,10-fenantrolin menggunakan spektrofotometer UV-tampak, (2) isolasi asam humat dari tanah gambut, metode isolasi mengikuti prosedur yang direkomendasikan oleh *International Humic Substances Society*. (IHSS) (Calderoni dan Schnitzer, 1984), (3) reduksi Fe(III) dengan adanya asam humat oleh radiasi cahaya ultraviolet yang mempunyai panjang gelombang 340-390 nm dan berkekuatan 160 watt. Parameter yang berpengaruh terhadap efisiensi fotoreduksi yang dipelajari meliputi : keasaman medium, lama penyinaran, konsentrasi awal asam humat dan Fe(III).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Optimasi Analisis Fe(II) dengan Pengompleks 1,10-Fenantrolin Menggunakan Spektrofotometer UV-Tampak

Kondisi optimum analisis Fe(II) menggunakan spektrofotometri UV-tampak dengan pengompleks 1,10-fenantrolin adalah pada panjang gelombang 510 nm, waktu kestabilan 10 menit setelah pengompleks ditambahkan, pH 4, dengan perbandingan mol 1,10-fenantrolin terhadap mol Fe(II) minimum sebesar 3:1. Pada kondisi optimum ini, didapatkan kepekaan dan batas deteksi masing-masing sebesar 0,19 dan 0,03 mg/L.

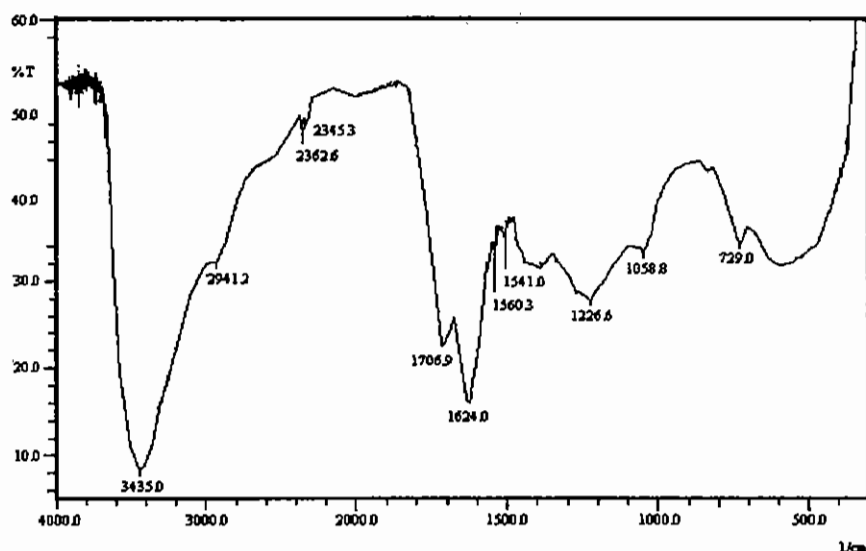
### Isolasi Asam humat Tanah Gambut

Dalam penelitian ini, tanah gambut diekstraksi dengan larutan NaOH 0,1 M di bawah kondisi atmosfer nitrogen, hal ini dimaksudkan untuk menghindari terjadinya reaksi *autooksidasi* dari gugus-gugus yang ada dalam asam humat pada saat berlangsungnya proses ekstraksi. Hasil isolasi asam humat diidentifikasi secara spektroskopi inframerah. Data spektra infra merah asam humat yang diperoleh dalam penelitian ini tersaji pada Gambar 1.

Berdasarkan spektra inframerah asam humat hasil pemurnian seperti tersaji pada Gambar 1., vibrasi ulur -OH teridentifikasi pada bilangan gelombang  $3435,0\text{ cm}^{-1}$  dan vibrasi ulur C-H alifatik teridentifikasi pada bilangan gelombang  $2941,2\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang  $1706,9\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur C=O dari gugus -COOH. Pita serapan pada bilangan gelombang  $1624,0\text{ cm}^{-1}$  ditafsirkan sebagai C-C aromatis dan H terkonjugasi dari keton. Di samping itu C=C aromatis ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada bilangan gelombang  $1541,0\text{ cm}^{-1}$  dan  $1560,3\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi tekuk -OH dan -COOH dan vibrasi ulur C-O dari -COOH teridentifikasi pada bilangan gelombang  $1226,6\text{ cm}^{-1}$ .

Data spektra inframerah asam humat yang diperoleh dalam percobaan ini, sesuai dengan data spektroskopi inframerah asam humat yang dikemukakan oleh Stevenson dan Goh (1972), yang menunjukkan bahwa pita serapan utama asam humat muncul pada bilangan gelombang  $3400\text{ cm}^{-1}$  sebagai vibrasi ulur -OH. Pita serapan pada bilangan gelombang  $2900\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur -C-H alifatik, pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang di sekitar  $1700\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur C=O dari -COOH. Pita serapan pada bilangan gelombang  $1610\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan -C-C aromatis dan

vibrasi ulur O-H pada C=O keton terkonjugasi. Di samping itu, -C-C aromatis ditunjukkan pula dengan munculnya pita serapan lemah pada bilangan gelombang di sekitar  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan sekitar  $1200\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur -C-O dan OH dari -COOH.



Gambar 1. Spektra inframerah asam humat hasil pemurnian

Dari hasil analisis spektra inframerah di atas dapat pula dinyatakan bahwa asam humat yang berasal dari desa Sambutan, kecamatan Samarinda Ilir, kabupaten Samarinda, propinsi Kalimantan Timur diduga didominasi oleh gugus -OH dan gugus -COOH. Dominasi gugus -OH ditandai dengan puncak serapan yang sangat karakteristik pada spektra asam karboksilat yaitu munculnya puncak serapan pada angka gelombang di sekitar  $3435,0\text{ cm}^{-1}$  sebagai vibrasi ulur -OH. Dominasi gugus -COOH ditandai dengan munculnya puncak serapan pada angka gelombang  $1226,6\text{ cm}^{-1}$  sebagai vibrasi ulur gugus -OH dan C-O dari gugus -COOH serta pita serapan yang muncul pada angka gelombang  $1706,9\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur dari gugus C=O dari gugus -COOH.

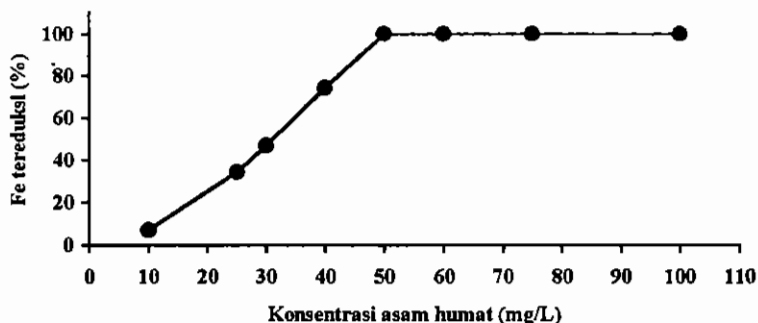
### Fotoreduksi Fe(III) Menjadi Fe(II) dengan Adanya Asam Humat

Kemampuan asam humat dalam mereduksi Fe(III) menjadi Fe(II) pada kondisi dengan adanya radiasi cahaya ultraviolet, dipelajari dengan menginteraksikan asam humat yang diekstraksi dari tanah gambut dengan ion logam Fe(III) kemudian diradiasi cahaya ultraviolet. Variabel yang dipelajari meliputi : pengaruh konsentrasi

asam humat, pengaruh konsentrasi awal larutan, pH awal larutan dan lamanya waktu penyinaran.

### Pengaruh Konsentrasi Asam Humat

Pada Gambar 2. terlihat bahwa semakin besar konsentrasi asam humat, efisiensi fotoreduksi Fe(III) menjadi Fe(II) akan semakin besar dan akhirnya mencapai suatu harga maksimum. Dari Gambar 2. juga tampak bahwa konsentrasi asam humat yang digunakan sudah cukup berlebih relatif terhadap konsentrasi Fe(III). Ini dibuktikan pada saat penambahan konsentrasi asam humat dari 50 mg/L hingga 100 mg/L efisiensi reduksi sudah ~100 %. Karena konsentrasi asam humat berlebih relatif terhadap konsentrasi Fe(III), ini berarti masih ada gugus aktif asam humat yang belum teroksidasi.



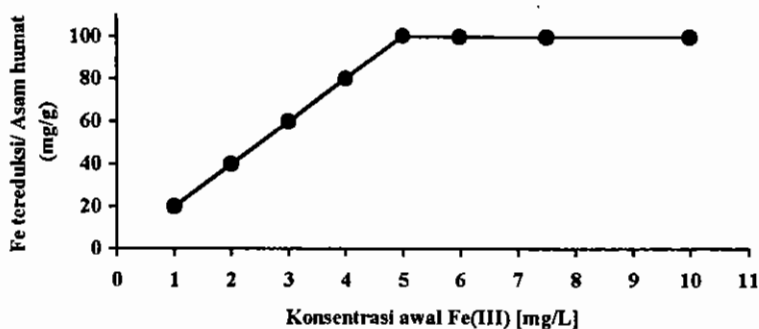
Gambar 2. Grafik Pengaruh konsentrasi asam humat terhadap efisiensi fotoreduksi Fe(III) dengan konsentrasi awal 5 mg/L pada pH 4 dan lama penyinaran 180 menit.

Menurut Walte dan Morel (1984), senyawa humat dapat menyerap radiasi sinar matahari pada porsi yang cukup banyak, yang mengakibatkan gugus fungsi-gugus fungsi reaktifnya menjadi berada dalam keadaan tereksitasi yang mampu berperan dalam mereduksi ion-ion logam pada perairan. Bertino dan Zepp (1991), dalam suatu penelitian skala laboratorium juga mengindikasikan bahwa senyawa humat yang terserap ke oksida-oksida mangan akan menyerap cahaya ultraviolet, dan perpindahan elektron terjadi antara molekul organik yang tereksitasi dan oksida yang terbentuk dalam pelepasan  $Mn^{2+}$ .

### Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan

Rasio Fe(III) tereduksi per berat asam humat mengalami peningkatan yang tajam dari penambahan konsentrasi Fe(III) 1 sampai

5 mg/L, seperti tampak pada gambar 3. Dengan rasio Fe(III) yang tereduksi perberat asam humat maksimum pada harga 100 mg Fe(III) tereduksi/ gram asam humat pada konsentrasi awal Fe(III) 5 mg/L. Selanjutnya peningkatan konsentrasi awal Fe(III) tidak menaikkan nilai kapasitas Fe(III) terhadap asam humat.



Gambar 3. Grafik Hubungan reduksi Fe(III) oleh asam humat sebagai pengaruh konsentrasi awal larutan (50 mg/L asam humat, pH larutan 4, dan lama penyinaran 180 menit).

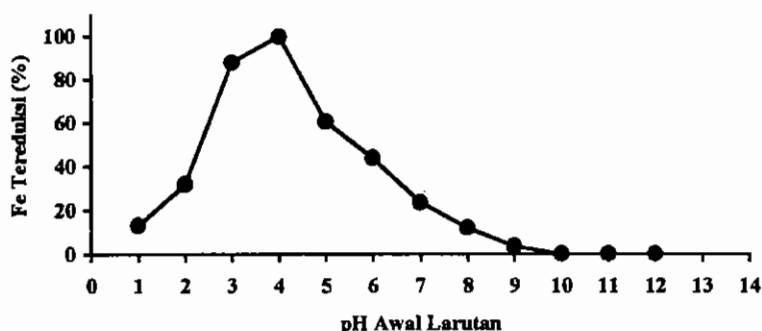
Hasil studi di atas sejalan dengan pernyataan Zepp dkk. (1981), bahwa reaksi fotoreduktif suatu ion logam sangat bergantung pada jumlah komponen aktif senyawa humat yang dapat teroksidasi sebagai pendonor elektron. Sebab penyerapan cahaya ultraviolet akan mendorong elektron dari komponen aktif (ligan) senyawa humat ke orbital yang kosong dari ion logam, semakin banyak komponen aktif asam humat teroksidasi, maka semakin besar konsentrasi ion logam yang tereduksi. Jadi dengan memperbesar konsentrasi Fe(III), kadar asam humat tetap, maka reduksi Fe(III) meningkat secara linier hingga konsentrasi tertentu.

#### Pengaruh pH Awal Larutan

Pada Gambar 4. tampak bahwa efisiensi fotoreduksi Fe(III) meningkat tajam pada daerah pH 1 hingga 4. Asam humat bersifat larut dalam kondisi alkalis, sehingga dengan naiknya pH jumlah asam humat terlarut dari asam humat akan bertambah. Dengan demikian jumlah ion logam yang dapat direduksi juga bertambah. Pada penelitian ini efisiensi fotoreduksi tertinggi diperoleh pada pH 4 sebesar 100 %. Hal ini berarti bahwa semua Fe(III) yang ditambahkan ke dalam larutan telah tereduksi menjadi Fe(II). Hal ini juga mengindikasikan bahwa sifat asam humat sebagai pereduksi cukup

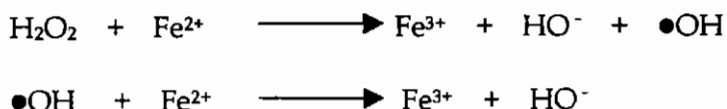
signifikan terjadi pada pH ini ekuivalen dengan keberadaan ion ferri dalam larutan.

Sedangkan pada pH 5 hingga 9, efisiensi fotoreduksi menurun drastis dan relatif sangat kecil, dan pada pH > 9 reduksi Fe(III) relatif tidak terjadi. Seperti telah dijelaskan sebelumnya rendahnya efisiensi reduksi Fe(III) pada kisaran pH 5 hingga 9, tidak lepas dari keberadaan Fe(III) terhidrolisis dalam larutan, yang hanya sebagian kecil terdissosiasi, sehingga hanya terdapat sejumlah kecil ion  $\text{Fe}^{3+}$  pada kondisi ini. Menurut Mulay (1955) dalam Walte dan Morel (1984), menyatakan bahwa makin banyak spesies terhidrolisis kuat seperti  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  pada larutan yang mengandung senyawa organik terlarut maka produk dari besi tereduksi makin rendah secara fotokimia. Rendahnya efisiensi besi tereduksi, pada radiasi larutan yang mengandung Fe(III) hidroksida, menurut Balzanni dan Carassiti (1970) karena adanya reaksi balik antara produk  $\text{Fe}^{2+}$ -Cahaya yang kembali akan membentuk reaktan.



**Gambar 4.** Grafik Pengaruh pH awal larutan terhadap efisiensi fotoreduksi Fe(III) dengan adanya asam humat (konsentrasi asam humat 50 mg/L, larutan Fe(III) 5 mg/L; dan lama penyinaran 180 menit).

Hasil studi Walte dan Morel (1984), keberadaan senyawa  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam senyawa humat akibat radiasi ultraviolet akan meningkatkan kecepatan oksidasi Fe(II) pada pH > 4. Reaksi oksidasi ini dikenal dengan reaksi foto-fenton (*Photo-Fenton Reaction*):



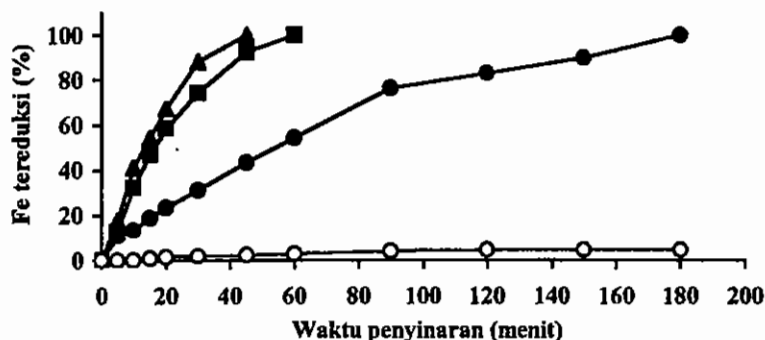


Hal yang sama juga dilaporkan oleh Zuo dan Hoigne (1992), pelarutan reduktif fotokimia dari besi hidroksida dan oksida mempunyai tingkat pelarutan reduktif besi yang rendah bahkan tidak ada Fe(II) yang teramati. Dengan kata lain tidak ada Fe(III) yang tereduksi pada kondisi alkalis, terlebih pada pH / 8. Hal ini akibat keberadaan  $H_2O_2$  yang bersaing dengan oksigenasi, yang akan meningkatkan kecepatan oksidasi Fe(II) lewat proses fotokimia yang melibatkan karbon organik terlarut.

### Pengaruh Waktu Penyinaran

Semakin besar konsentrasi Fe(III) dalam larutan relatif terhadap konsentrasi asam humat, semakin lama waktu yang diperlukan guna mereduksi Fe(III) dengan sempurna (Gambar 5.) Untuk Fe(III) dengan konsentrasi awal 1, 2, 5 mg/L dibutuhkan waktu penyinaran masing-masing 45, 60, 180 menit guna mereduksi seluruh Fe(III) dalam larutan (efisiensi reduksi 100 %).

Sedangkan bila Fe(III) dengan konsentrasi awal 5 mg/L yang hanya disinari dengan ultraviolet tanpa penambahan asam humat reduksi berjalan sangat lambat, setelah 120 menit penyinaran hanya 4,56 % Fe(III) yang tereduksi. Tambahan waktu penyinaran berikutnya relatif tidak menaikkan efisiensi Fe(III) yang tereduksi, seperti tampak pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik Hubungan efisiensi fotoreduksi larutan Fe(III) dengan dan tanpa adanya asam humat (AH) dengan variasi waktu penyinaran, pada pH awal larutan 4 (Fe(III) 1 mg/L dengan AH; Fe(III) 2 mg/L dengan AH; Fe(III) 1 mg/L dengan AH; Fe(III) 1 mg/L tanpa AH).

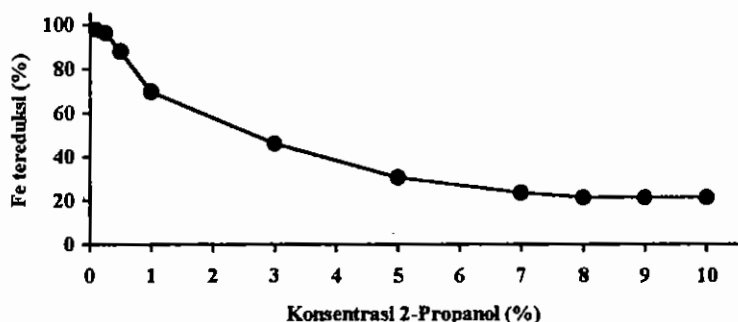
Penelitian yang relevan dilakukan oleh Walte dan Morel (1984), fotoreduksi besi oksida dengan konsentrasi awal 3,5 mM tanpa penambahan asam fulvat, setelah dilakukan penyinaran selama 3 jam diperoleh konsentrasi Fe(II) sebesar 0,18 mM atau kira-kira 5 % dari total Fe(III).

Menurut David dan David (1976) serta Buxton dkk. (1962) dalam Walte dan Morel (1984), mekanisme yang mungkin terjadi pada fotoreduksi Fe(III) dalam sistem homogen ini, diyakini karena keberadaan spesies  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  dalam larutan pada kondisi asam (pH rendah) yang mampu menyerap cahaya. Hal senada juga dilaporkan Baker (1980) bahwa ion ferri hidroksida ini sangat sensitif terhadap sinar dan mampu menyerap cahaya ultraviolet pada panjang gelombang kurang dari 400 nm :



### Kajian Gugus Fungsional Asam Humat yang Berperan dalam Fotoreduksi Fe(III) Menjadi Fe(II)

Hasil penelitian pada tahap ini memberikan gambaran bahwa gugus aktif yang bertanggungjawab dalam mereduksi Fe(III) menjadi Fe(II) adalah gugus OH asam humat. Sebab ketika dilakukan *penyinaran* pada gugus OH asam humat dengan 2-propanol, efisiensi reduksi Fe(III) jauh menurun dan sangat rendah seperti tersaji pada Gambar 6. sehingga diyakini bahwa gugus OH merupakan gugus aktif asam humat yang berperan sebagai pendonor elektron untuk mereduksi Fe(III) menjadi Fe(II).



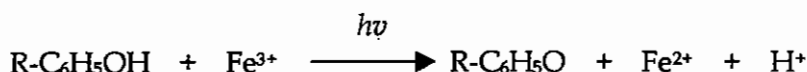
Gambar 6. Grafik Efisiensi fotoreduksi Fe(III) pada konsentrasi awal 5 mg/L dengan adanya 2-propanol (konsentrasi asam humat 50 mg/L, pH 4 lama penyinaran 180 menit).

Hasil penelitian yang relevan juga dilaporkan oleh Wittbrodt dan Palmer (1995), bahwa reduksi Cr(VI) oleh asam fulvat perairan melibatkan gugus OH fenol asam fulvat sebagai reduktor yang menghasilkan suatu produk keton dan Cr(III)

Menurut Zepp dkk. (1981), adanya radiasi cahaya matahari pada air natural yang mengandung senyawa humat dapat menghasilkan elektron-elektron terlarut (*solvated electrons*), seperti reaksi berikut



Oleh karena itu diyakini bahwa radiasi ultraviolet dapat mengakibatkan gugus-gugus fungsi reaktif (yang dapat mereduksi Fe(III), yaitu gugus OH) menjadi berada dalam keadaan tereksitasi, maka pemutusan ikatan -O-H lebih mudah terjadi. Sehingga pembentukan produk keton dan Fe(II) lebih mudah terjadi. Reaksi yang terjadi dapat dimodelkan sebagai berikut :



R adalah makro molekul asam humat.

## KESIMPULAN

Dari kajian studi di atas dapat dinyatakan bahwa adanya radiasi ultraviolet yang terserap asam humat yang berinteraksi dengan ion logam Fe(III) akan dapat meningkatkan karakter asam humat sebagai *sensitizer* dalam mereduksi Fe(III) menjadi Fe(II) dengan gugus fungsi OH sebagai gugus pendonor elektron.

## DAFTAR PUSTAKA

- Baker, A. D., 1980, "Photochemical Reaction of Tris (Oxalato) Iron (III)", Division of Chemical of the American Society, *J. Phys. Chem*, Vol. 57, No. 4, p. 256-274.
- Balzani, V., dan Carassiti, V., 1970, "*Photochemistry of Coordination Compounds*", Academic Press, New York.

- Bertino, D. J., dan Zepp, R. g., 1991, "Effects of Solar Radiation on Manganese Oxide Reaction With Selected Organik Compounds", *Environ. Sci Technol.*, 25 : 1267-1273.
- Calderoni, G., dan M. Schnitzer., 1984, "Effects of Age on the Chemical Structure of Paleosol Humic Acid and Fulvic Acid", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2045-2051.
- Deiana, S., Gessa, S., Manunza, B., Marchetti, M., dan Usai, M., 1992, "Mechanism and Stoichiometry of the Redox Reaction Between Iron(III) and Caffeic Acid", *Plant and Soil*, 145 : 287-294.
- Flaig, W., Beuteelspacher, H., dan Rietz, E., 1975, "Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances", (dalam : Gieseking, J.E., 1975, "Soil Components") Speingerverlag, New York.
- Foth, H.D., 1984, "Fundamental of Soil Science", John Wiley & Sons, New York.
- Oniki, T., dan Takahama, U., 1994, "Efferct of Reaction Time, Chemical Reduction, and Oxidation on ESR in Aqueous Solutions of Humic Acids", *Soil Sci.*, 158 : 204-210.
- Rohatgi-Mukherjee, K. K., 1977, "Fundamentals of Photochemistry", Wiley Eastern Ltd., New Delhi.
- Stevenson, F. J., 1994, "Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions", John wiley & Sons Inc., New York.
- Stevenson, F. J., dan Goh, K. M., 1972, "Infrared Spectra of Humic and Fulvic Acids and Their Methyated Derivative, evidence for Specificity of analytical Methods for Oxygen-Containing Functional Groups", *Soil Sci.*, 113 : 334-345.
- Wittbrodt, P. R., dan Palmer, C. D., 1995, "Effects of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(II) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances", *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 2470-2477.
- Walte, T. d., dan Morel, M. M., 1984, "Photoreductive Dissolution of Colloidal Iron Oxides in Natural Waters", *Environ Sci. Technol.*, 18 : 860-866.

- Zepp, R. G., Baughman, G. L., dan Scholtzhauer, P. F., 1981, "Comparison of Photochemical Behavior of Various Humic Substances in Water : I. Sunlight Induced Reaction of Aquatic Pollutants Photosensitized by Humic Substances", *Chemosphere*, 10 : 109-117.
- Zuo, Y., dan Hoigne, J., 1993, "Evidence for Photochemical Formation of  $H_2O_2$  and Oxidation of  $SO_2$  in Authentic Fog Water", *Science*, 260 : 71-71.